

PAT-NO: JP410027621A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10027621 A

TITLE: FUEL CELL POWER GENERATING FACILITY  
WITH SUPPRESSED  
GENERATION OF CARBON DIOXIDE

PUBN-DATE: January 27, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOGA, MINORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD N/A

APPL-NO: JP08182866

APPL-DATE: July 12, 1996

INT-CL (IPC): H01M008/06, C07C051/12 , C07C053/08 ,  
H01M008/04

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell generating facility which can generate power high efficiently with hydrocarbon as fuel, concurrently suppress discharge as carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) of carbon in fuel, and efficiently perform manufacture of utility steam and fixing of carbon monoxide simultaneously with generating power.

**SOLUTION:** An equipment comprises a reformer 12 steam-reforming hydrocarbon into gas containing hydrogen and carbon monoxide with hydrogen as fuel, gas separator 14 separating hydrogen in reformed gas, fuel cell 16 using the separated hydrogen as fuel and a waste heat boiler 18 generating steam from exhaust heat of surplus hydrogen of the fuel cell and the reformer. The generated steam is used as steam reforming of the reformer and utility steam.

d7 { The fuel cell is a phosphoric acid type and solid polymer type or solid electrolyte type. The gas separator is a hydrogen PSA device and CO-PSA device or film separator device.

**COPYRIGHT:** (C)1998,JPO

(18)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-27621

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

| (51)IntCl. <sup>4</sup>      | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I           | 技術表示箇所 |
|------------------------------|------|---------|---------------|--------|
| H 0 1 M 8/06                 |      |         | H 0 1 M 8/06  | B<br>G |
| C 0 7 C 51/12                |      | 2115-4H | C 0 7 C 51/12 |        |
| 53/08                        |      | 2115-4H | 53/08         |        |
| H 0 1 M 8/04                 |      |         | H 0 1 M 8/04  | J      |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) |      |         |               |        |

(21)出願番号 特願平8-182866

(22)出願日 平成8年(1996)7月12日

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 古賀 実

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社東ニテクニカルセンタ  
ー内

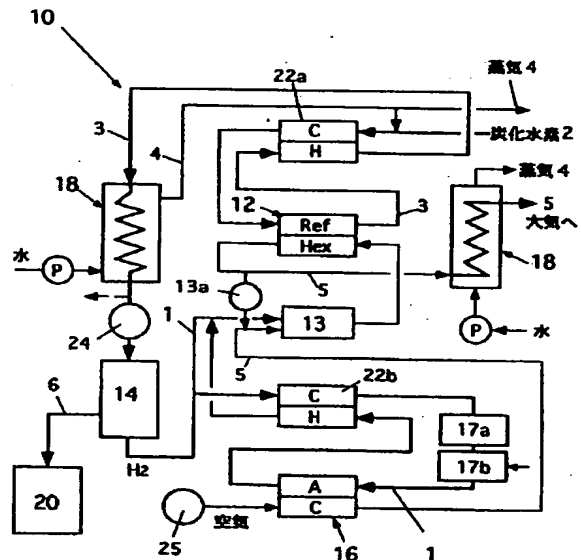
(74)代理人 弁理士 堀田 実 (外1名)

(54)【発明の名称】 炭酸ガスの発生を抑制する燃料電池発電設備

(57)【要約】

【課題】 炭化水素を燃料として高効率で発電ができ、併せて燃料中の炭素（カーボン）の炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）としての排出を抑制することができ、かつ発電と同時にユーティリティ蒸気の製造と一酸化炭素の固定を効率良く行うことができる燃料電池発電設備を提供する。

【解決手段】 水素を燃料とし炭化水素を水蒸気改質して水素及び一酸化炭素を含むガスに改質するリフォーマ12と、改質ガス中の水素を分離するガス分離装置14と、分離された水素を燃料とする燃料電池16と、燃料電池の余剰水素及びリフォーマの排熱から水蒸気を発生させる廃熱ボイラ18とを備え、発生した水蒸気をリフォーマの水蒸気改質及びユーティリティ蒸気として用いる。燃料電池は、リン酸型、固体高分子型又は固体電解質型である。ガス分離装置は、水素PSA装置、CO-PSA装置又は膜分離装置である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素を燃料とし炭化水素を水蒸気改質して水素及び一酸化炭素を含むガスに改質するリフォーマと、改質ガス中の水素を分離するガス分離装置と、分離された水素を燃料とする燃料電池と、燃料電池の余剰水素及びリフォーマの排熱から水蒸気を発生させる廃熱ボイラと、を備え、

発生した水蒸気を、リフォーマの水蒸気改質及びユーティリティ蒸気として用いることを特徴とする炭酸ガスの発生を抑制する燃料電池発電設備。

【請求項2】 前記燃料電池は、リン酸型、固体高分子型又は固体電解質型である、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電設備。

【請求項3】 更に、CO変成装置と、一酸化炭素を二酸化炭素に選択的に変換する選択酸化装置とを備える、ことを特徴とする請求項2に記載の燃料電池発電設備。

【請求項4】 前記ガス分離装置は、水素PSA装置、CO-PSA装置又は膜分離装置である、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電設備。

【請求項5】 ガス分離装置で分離された一酸化炭素をメタノールと反応させて酢酸を製造する酢酸製造装置を更に備える、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電設備。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭酸ガスの発生を抑制するとともに、発電と同時にユーティリティ蒸気と一酸化炭素を製造する燃料電池発電設備に関する。

## 【0002】

【従来の技術】天然ガス等の炭化水素を燃料とし、リフォーマ、ガスタービン、排熱ボイラ及び蒸気タービンを組み合わせた複合サイクル発電プラント(combined cycle power plant)が既に実用化されている。この発電プラントは、発電効率が高い特徴を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の複合サイクル発電プラントは、発電効率自体は高いが、炭化水素燃料中の炭素(カーボン)が全て炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)として大気中に排出されるため、地球温暖化の要因となる問題点がある。そのため、地球環境保護の見地から建設が困難になりつつある。

【0004】一方、複合サイクル発電プラントと同様に、発電効率が高く、かつ低公害な発電プラントとして、種々の型式の燃料電池発電プラントが注目されている。しかし、燃料電池発電プラントの場合でも、炭化水素燃料中のカーボンが最終的には全て炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)として大気中に排出されるため、複合サイクル発電プラントと同様の問題点があった。

【0005】本発明はかかる問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的は、炭化

水素を燃料として高効率で発電ができ、併せて燃料中の炭素(カーボン)の炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)としての排出を抑制することができ、かつ発電と同時にユーティリティ蒸気の製造と一酸化炭素の固定を効率良く行うことができる燃料電池発電設備を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、水素を燃料とし炭化水素を水蒸気改質して水素及び一酸化炭素を含むガスに改質するリフォーマと、改質ガス中の水素を分離するガス分離装置と、分離された水素を燃料とする燃料電池と、燃料電池の余剰水素及びリフォーマの排熱から水蒸気を発生させる廃熱ボイラと、を備え、発生した水蒸気を、リフォーマの水蒸気改質及びユーティリティ蒸気として用いることを特徴とする炭酸ガスの発生を抑制する燃料電池発電設備が提供される。

【0007】上記本発明の構成によれば、リフォーマで燃料を改質し、改質ガス中の水素をガス分離装置で分離し、分離された水素を燃料として燃料電池装置で発電するので、燃料中の炭素(カーボン)の炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)としての排出を抑制しながら発電することができ、同時に一酸化炭素を原料とする化学製品を製造することができる。また、廃熱ボイラで排熱から水蒸気を発生させ、この水蒸気をリフォーマの水蒸気改質及びユーティリティ蒸気として用いるので、炭化水素を燃料とする高効率発電ができる。

【0008】本発明の好ましい実施形態によれば、前記燃料電池は、リン酸型、固体高分子型又は固体電解質型である。これらの燃料電池を用いることにより、一酸化炭素を用いることなく発電ができ、二酸化炭素の発生を大幅に抑制することができる。更に、CO変成装置(シフトコンバータ)と、一酸化炭素を二酸化炭素に選択的に変換する選択酸化装置とを備えるのがよい。これにより、残留する一酸化炭素をほぼ完全に二酸化炭素に変換することができ、一酸化炭素による燃料電池の被毒を防止することができる。

【0009】また、前記ガス分離装置は、水素PSA装置、CO-PSA装置又は膜分離装置であることが好ましい。この構成により、水素又は一酸化炭素(CO)を効率良く分離することができる。更に、本発明の好ましい実施形態によれば、ガス分離装置で分離された一酸化炭素をメタノールと反応させて酢酸を製造する酢酸製造装置を備える。この構成により、一酸化炭素を付加価値の高い酢酸に固定化することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において、共通する部分には同一の符号を付して使用する。図1は、本発明による炭酸ガスの発生を抑制する発電設備10の全体構成図である。この図において、本発明の発電設備10は、水素1を燃料とし炭化水素2を水蒸気改質して水

素及び一酸化炭素を含むガス3（改質ガス）に改質するリフォーマ12（改質器）と、改質ガス3中の水素1を分離するガス分離装置14と、分離された水素1を燃料とする燃料電池16と、燃料電池16及びリフォーマ12の排熱から水蒸気4を発生させる廃熱ボイラ18と、を備えている。なおこの図で13aはリサイクルブローア、22a、22bは熱交換器、24、25はコンプレッサである。

【0011】リフォーマ12は、隔壁により分離された改質室Refと燃焼ガス室Hexとからなる。また、このリフォーマ12に付随して副燃焼器13が設けられ、燃料電池の排ガス5（大量の酸素を含む）により水素1を燃焼させ、リフォーマ12で必要な熱を発生させるようになっている。

【0012】燃料電池16は、アノード側Aとカソード側Cとが電解質を隔てて対向しており、水素1を燃料として化学反応により電気を発電するようになっている。この燃料電池16は、リン酸型、固体高分子型又は固体電解質型であるのがよい。これらの燃料電池を用いることにより、一酸化炭素を用いることなく発電ができ、二酸化炭素の発生を大幅に抑制することができる。

【0013】また、図1に示すように、更に、CO変成装置17a（シフトコンバータ）と、一酸化炭素を二酸化炭素に選択的に変換する選択酸化装置17bとを備えることが好ましい。シフトコンバータ17aは、COをCO<sub>2</sub>にシフト反応により変換し、CO濃度を低減する。また、選択酸化装置17bは、更に酸素又は空気を用いて触媒反応により残留するCOをCO<sub>2</sub>に選択的に変換する装置である。これらの装置17a、17bを燃料電池16の上流側に設けることにより、残留する一酸化炭素をほぼ完全に二酸化炭素に変換することができ、一酸化炭素による燃料電池の触媒被毒を防止することができる。

【0014】ガス分離装置14は、圧カスイング式吸着装置であり、好ましくは、水素PSA装置又はCO-PSA装置である。図2は、水素PSA装置の模式的構成図であり、複数の吸着塔14aに例えば活性炭とZMS（ゼオライトモレキュラーシーブス）が充填されており、活性炭によりメタンと炭酸ガスを吸着し、ZMSによって一酸化炭素を吸着して残った水素を得ようになっている。吸着したガス（例えば一酸化炭素）は減圧により取り出すことができる。なお、この図で14bは、バッファタンクである。

【0015】同様に、CO-PSA装置（図示せず）により、原料ガス中のCOを吸着剤に吸着させて分離し、高濃度の一酸化炭素（CO）を分離することができる。これらのガス分離装置を用いることにより、水素又は一酸化炭素（CO）を効率良く分離することができる。なお、本発明におけるガス分離装置14は、上述した圧カスイング式吸着装置に限定されず、例えば水素膜分離装

置を用いてもよい。

【0016】図1において、本発明の発電設備10は、更に、ガス分離装置14で分離した一酸化炭素6を固定するガス固定設備20を備えている。このガス固定設備20は、この例ではメタノールと反応させて酢酸を製造する酢酸製造装置である。この構成により、一酸化炭素を付加価値の高い酢酸に固定化することができる。なお、本発明におけるガス固定設備20は、酢酸製造装置に限定されず、一酸化炭素を原料として化学製品を製造する別の周知の設備であってもよい。

【0017】上述した構成により、リフォーマ12で燃料2を改質し、改質ガス3中の水素1をガス分離装置14で分離し、この水素1を燃料として燃料電池装置16で発電するので、燃料中の炭素（カーボン）の炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）としての排出を抑制しながら発電することができ、同時に化学原料となる一酸化炭素6を分離することができる。また、廃熱ボイラ18で排熱から水蒸気4を発生させ、この水蒸気4をリフォーマの水蒸気改質及びユーティリティ蒸気として用いるので、炭化水素を燃料として高効率で発電ができ、かつ発電と同時にユーティリティ蒸気と一酸化炭素を効率良く製造することができる。

【0018】上述したように本発明は、天然ガス等の炭化水素2を燃料とし、リフォーマ12、ガス分離装置14（例えば水素PSA装置）、燃料電池16及び廃熱ボイラ18等より構成されている。炭化水素2はリフォーマ12で水蒸気改質され、水素、一酸化炭素及び二酸化炭素に転換される。改質されたガス3は冷却された後に水素PSA装置14に入り、水素1と一酸化炭素を主成分とするガス6に分離される。酢酸製造装置20において一酸化炭素はメタノールと反応し酢酸が製造され炭素分が固定化される。一方、水素1は燃料電池16で燃焼され発電に利用されると同時にリフォーマ12の熱源として活用される。燃料電池16及びリフォーマ12の排ガス5は、廃熱ボイラ18の熱源としてリフォーマ用水蒸気及びユーティリティ用水蒸気を発生するために活用される。従って、本発明の発電設備は高効率発電と同時に一酸化炭素（又はこれを原料とする化学製品、例えば酢酸）及びユーティリティ蒸気を効率良く製造することができる。

【0019】上述したように本発明による発電設備10は、以下の特徴を有している。

① 炭化水素2を水蒸気改質するリフォーマ12を設置している。

② リフォーマ12からの改質ガス3を冷却後、水素PSA装置14を設置し、水素1とそれ以外のガス6（一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、未回収水素、等）に分離する。

③ 水素PSA装置14からの水素1は燃料電池16を設置し発電用燃料として使用すると同時に、リフォーマ

12の加熱源として利用する。

④ 水素PSA装置14からの一酸化炭素を主成分とするガスは、各種化学製品（ポリカーボネイト、ポリウレタン、エチレングリコール等）の原料として活用する。一例として、一酸化炭素とメタノールを反応させ酢酸を製造し、炭化水素2中の炭素を固定化することにより、以下の反応により、発電設備の排ガス中のCO<sub>2</sub>発生量を低減することができる。

【0020】 $\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} (\text{メタノール}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} (\text{酢酸})$

⑤ 燃料電池16及びリフォーマ12の排ガスは廃熱ボイラ18を設置し、蒸気を生じさせ熱回収を行う。

⑥ 発生した水蒸気4は改質反応用プロセスガスに使用し、残余の水蒸気は他のユーティリティとして活用する。

⑦ ②の水素PSA装置14の代わりに、CO-PSA装置を設置し、回収されたCOを各種化学製品の原料として使用し、残余ガスを燃料電池16及びリフォーマ12の熱源として活用することもできる。

⑧ ②⑦の代わりに、水素分離膜を利用し、水素は燃料電池16及びリフォーマ12を熱源として、COを含む残余ガスは各種化学製品の原料として活用することもできる。

⑨ 廃熱ボイラ18を水質によって2台設置し、1台はイオン交換樹脂による水処理後、蒸気発生させプロセス用に利用し、残りの1台は軟質器による水処理後、蒸気を生じさせ一般ユーティリティ用として利用することにより、水質を効率よく管理することができる。

【0021】

【実施例】以下に本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。図3はリフォーマ12及び燃料電池16を加圧運転する場合の発電設備のフローチャート図である。この図に示すように、都市ガス2を脱硫器11に入る前にコンプレッサ26で圧縮し、リフォーマ12の改質室Refを高圧運転することにより、発電設備の動力を削減するようになっている。

【0022】燃料である炭化水素2（TG：都市ガス）にはリフォーマの改質触媒の被毒物質となる付臭剤（TBM: Tertiary Butyl Mercaptane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSH, DMS: Dimethyl Sulfide (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S）が含まれており、これを除去する必要がある。この発電設備では常温脱硫方式を採用し、発電設備のシンプル化を図っている。脱硫器11には、脱硫剤として二酸化マンガンを充填され、都市ガス2を通すことにより付臭剤は脱硫剤に吸着される。2基の脱硫器11が設置されているのは、1基の脱硫性能が低下した際、他の脱硫器11に切り換えることにより、連続運転に支障をきたさないよう配慮している。

【0023】なお、脱硫方式としては通常の水添脱硫方式を採用してもよい。すなわち、改質ガスの一部を都市ガスに混合加熱後、コバルト-モリブデン（Co-M

o）、あるいはニッケル-モリブデン（Ni-Mo）の充填層を通すことにより、付臭剤（TBM, DMS）を硫化水素に転換する。硫化水素を含む都市ガスは酸化亜鉛の充填層を通すことにより、硫化水素は酸化亜鉛に吸着される。ただし、発電設備が若干複雑になる。

【0024】改質に使用されるプロセス水蒸気4は、精製器21で上水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>など、改質触媒に被毒する物質を除去後、廃熱ボイラ18bで製造される。この廃熱ボイラ18bの熱源はリフォーマ12からの高温改質ガス3である。脱硫された都市ガス2と廃熱ボイラ18bからのプロセス水蒸気4は混合後、熱交換器22aで予熱されリフォーマ12で燃焼ガス室Hexから熱を受け改質される。

【0025】リフォーマ12の改質室Refには改質触媒が充填されている。リフォーマ12で改質されたガス3は熱交換器22a及び廃熱ボイラ18bで冷却され、かつドレンセパレータ23で水切りを実施後、水素PSA装置14のガスコンプレッサ24で約10atmに加圧される。ガスコンプレッサ24の動力を低減するため、中間冷却器（図示せず）が配置されている。

【0026】水素PSA装置14の作動原理は図2で説明した通りである。水素PSA装置14では水素がはじめに吸着するため、水素1の圧力損失が少なくほぼ10atmに近い圧力である。一方、COを主成分とする副産品6は吸着後、圧力を下げる工程でゼオライト等の吸着剤から放出されるので、圧力はほぼ大気圧に近い値となる。水素PSA装置14からの高圧水素1は燃料電池16の燃料及びリフォーマ12の加熱燃料として活用される。一方、COを主成分とひる副産品6は各種化学製品の原料として活用される。

【0027】なお図3の発電設備では、水素PSA装置14の場合を説明したが、ガス分離としてはCO-PSA装置を採用することもできる。この場合、COは各種化学製品の原料として活用され、それ以外の副産品は燃料電池16及びリフォーマ12の加熱燃料として用いる。CO-PSA装置の作動原理も、実質的には、水素PSA装置14と同様である。また、ガス分離法としては水素膜分離も考えられる。

【0028】図3において、燃料電池16のアノード側Aに送られた高圧水素1と、カソード側Cに供給される空気とにより、化学反応により電気を発生する。アノード側Aを通過したアノード排ガス5はリフォーマ12からの燃焼排ガスの一部と共にリフォーマ12の副燃焼器13に送られ支燃材として活用される。

【0029】水素PSA装置14からの高圧水素1の一部は減圧された後、リフォーマ12の副燃焼器13で燃焼され、リフォーマ12の加熱源となる。リフォーマ12からの排ガスの一部は廃熱ボイラ18aの加熱源として活用された後、大気放出される。廃熱ボイラ18a、18bを2台設置する理由は、ボイラ水質のグレードが

異なるためである。つまり、改質反応用のプロセス蒸気4は改質触媒の被毒を避けるため、上水をイオン交換樹脂に通し、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ イオン等を除去する必要がある(18b)。一方、一般ユーティリティに使用される蒸気は通常のボイラ水を用いることができる。

【0030】図4は、以下の条件における熱バランス及び物質バランスの一例である。

①リフォーマ12：運転圧力2.65atm、運転温度760℃、 $\text{S/C}=3.0$ 、②PSA装置14： $\text{H}_2$ 回収率80%、③燃料電池16：入口圧力2.65atm、入口温度200℃。

解析結果は図4に示す通りである。この熱バランス及び物質バランスから、炭化水素を燃料として高効率で発電ができ、かつ発電と同時にユーティリティ蒸気と一酸化炭素を効率良く製造することができることがわかる。

【0031】図5は、リフォーマ12における $\text{S/C}$ 比(横軸)と $\text{CO}$ 生成量及び改質率(縦軸)との関係を示す。この図から、 $\text{S/C}$ 比(蒸気量とカーボン量のモル比)を変化させることにより、所望の $\text{CO}$ 生成量を変化させることができ、かつ改質率を高く維持することもできることがわかる。

【0032】図6は燃料電池16の酸素利用率(横軸)とセル電圧(縦軸)との関係図である。この図における燃料電池は、リン酸型(PAFC)の場合を示している。この図から、酸素利用率の変化にも係わらず、ほぼ安定したセル電圧を保持できることがわかる。なお、本発明は上述した実施形態及び実施例に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変更できることは勿論である。

【0033】

【発明の効果】上述したように、本発明の炭酸ガスの発生を抑制する燃料電池発電設備は、炭化水素を燃料として高効率で発電ができ、併せて燃料中の炭素(カーボン)の炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )としての排出を抑制することができ、かつ発電と同時にユーティリティ蒸気の製造

と一酸化炭素の固定を効率良く行うことができる、等の優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による燃料電池発電設備の全体構成図である。

【図2】水素PSA装置の模式的構成図である。

【図3】リフォーマ及び燃料電池を加圧運転する場合の発電設備のフローチャート図である。

【図4】本発明の発電設備の熱バランス及び物質バランスの一例を示す図である。

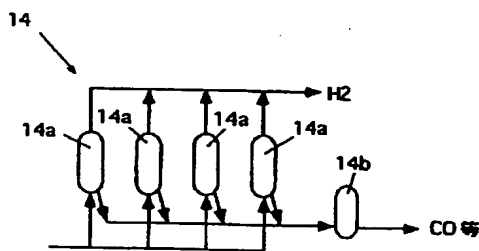
【図5】リフォーマにおける $\text{S/C}$ 比と $\text{CO}$ 生成量及び改質率との関係図である。

【図6】燃料電池における酸素利用率とセル電圧との関係図である。

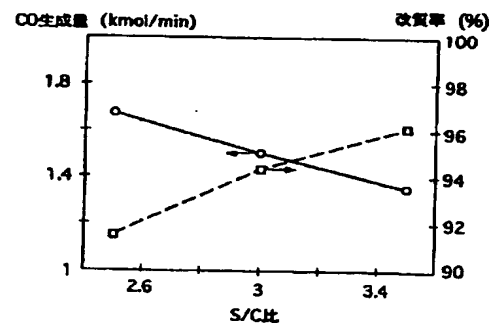
【符号の説明】

- 1 水素
- 2 炭化水素
- 3 改質ガス
- 4 水蒸気
- 5 排ガス
- 6 一酸化炭素を主成分とするガス
- 10 燃料電池発電設備
- 11 脱硫器
- 12 リフォーマ(改質器)
- 13 副燃焼器
- 13a リサイクルブロー
- 14 ガス分離装置(水素PSA装置)
- 16 燃料電池
- 17
- 18, 18a, 18b 廃熱ボイラ
- 20 ガス固定設備(酢酸製造装置)
- 21 精製器
- 22a, 22b 熱交換器
- 23 ドレンセパレータ
- 24, 25, 26 ガスコンプレッサ

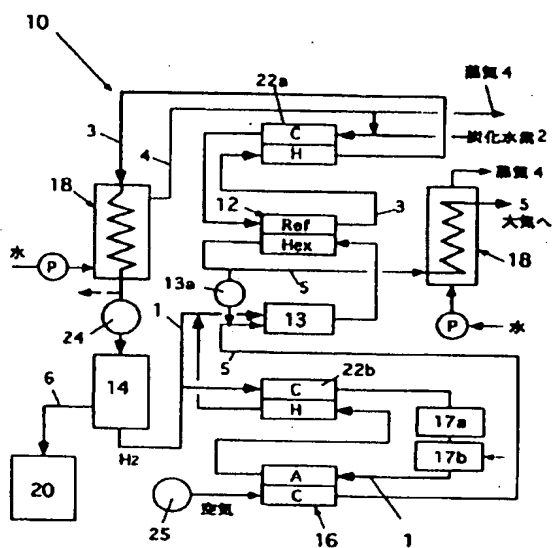
【図2】



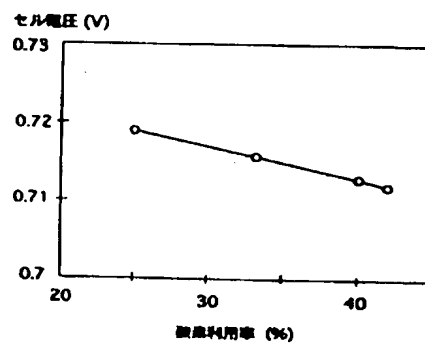
【図5】



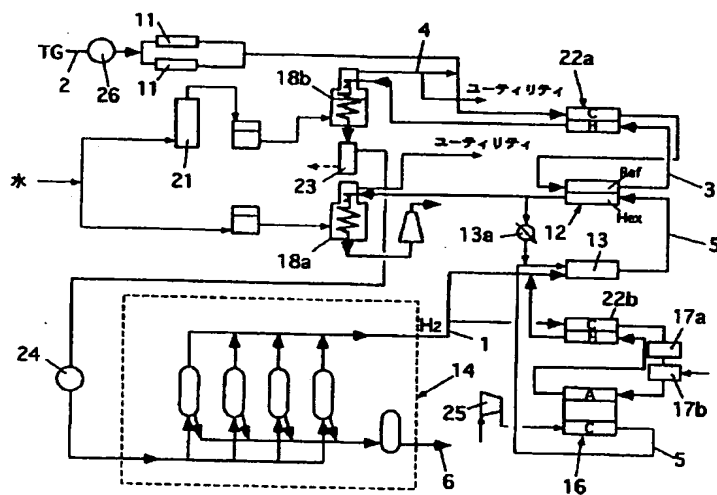
【図1】



【図6】

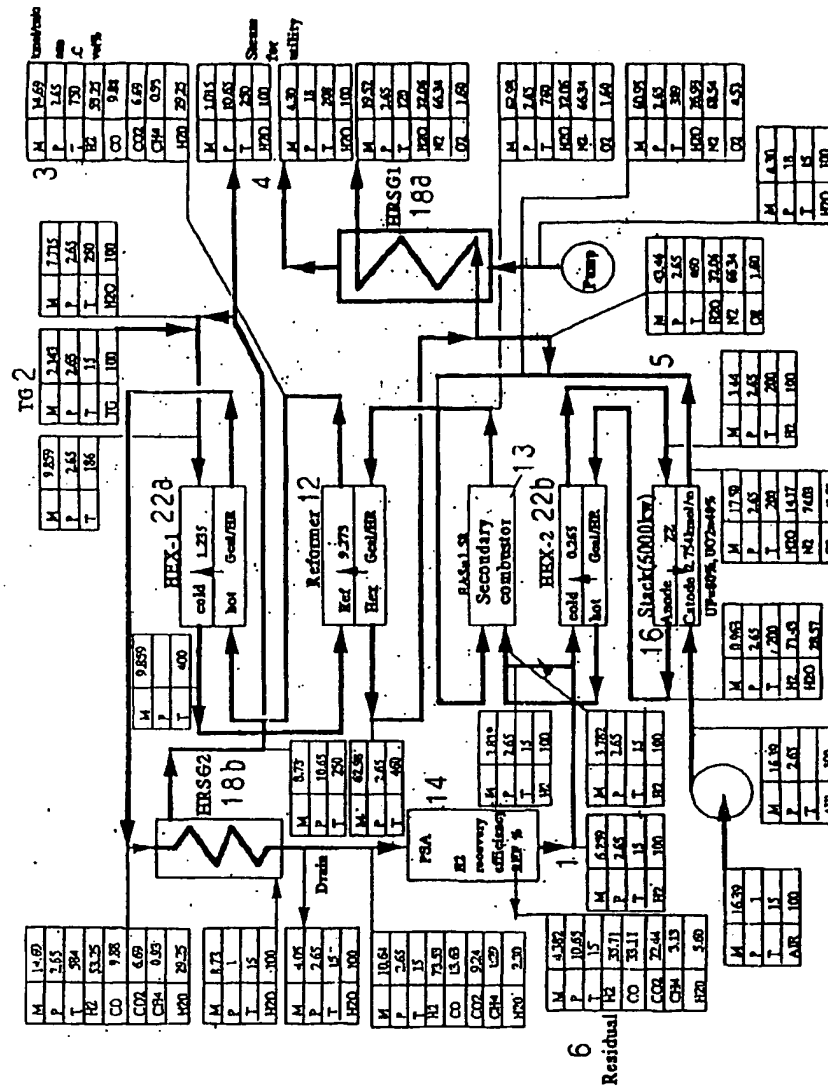


【図3】





【図4】



[JP10-027621A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF  
THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF  
DRAWINGS DRAWINGS

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a generation of electrical energy and the fuel cell generation-of-electrical-energy facility which manufactures a you tee RIITI steam and a carbon monoxide to coincidence while controlling generating of carbon dioxide gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] Hydrocarbons, such as natural gas, are used as a fuel and the combined cycle power plant (combined cycle power plant) which combined the reformer, the gas turbine, the exhaust heat boiler, and the steam turbine is already put in practical use. This power generating plant has the description that generating efficiency is high.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the generating efficiency itself is high, since all the carbon in a hydrocarbon fuel (carbon) is discharged in atmospheric air as carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>), the conventional combined cycle power plant has a trouble leading to global warming. Therefore, the standpoint of earth environmental protection to construction is becoming difficult.

[0004] On the other hand, the fuel cell power generating plant of various form attracts attention like the combined cycle power plant as a power generating plant with it. [ high and generating efficiency and ] [ low pollution ] However, also in the case of a fuel cell power generating plant, finally [ all ], since the carbon in a hydrocarbon fuel was discharged in atmospheric air as carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>), it had the same trouble as a combined cycle power plant.

[0005] This invention is originated in order to solve this trouble. That is, the purpose of this invention is to offer the fuel cell generation-of-electrical-energy facility which it is efficient as a fuel, and a generation of electrical energy is possible, can combine a hydrocarbon, and can control the discharge as carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>) of the carbon in a fuel (carbon), and can perform efficiently manufacture of a you tee RIITI steam, and immobilization of a carbon monoxide to a generation of electrical energy and coincidence.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The reformer reformed in the gas which according to this invention uses hydrogen as a fuel, carries out steam reforming of the hydrocarbon, and contains hydrogen and a carbon monoxide, The gas decollator which separates the hydrogen in reformed gas, and the fuel cell which uses the separated hydrogen as a fuel, The fuel cell generation-of-electrical-energy facility which controls generating of the carbon dioxide gas characterized by using the steam which was equipped with the waste heat boiler made to generate a steam, and was generated from the surplus hydrogen of a fuel cell and exhaust heat of a reformer as steam reforming of a reformer and a you tee RIITI steam is offered.

[0007] Since according to the configuration of above-mentioned this invention a fuel is reformed by the reformer, and a gas decollator separates the hydrogen in reformed gas and it generates electricity with fuel cell equipment by using the separated hydrogen as a fuel, it can generate electricity controlling the discharge as carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>) of the carbon in a fuel (carbon), and the chemical which uses a carbon monoxide as a raw material at coincidence can be manufactured. Moreover, since a steam is generated from exhaust heat with a waste heat boiler and this steam is used as steam reforming of a reformer, and a you tee RIITI steam, the efficient generation of electrical energy which uses a hydrocarbon as a fuel can be performed.

[0008] According to the desirable operation gestalt of this invention, said fuel cell is a phosphoric-acid mold, a solid-state macromolecule mold, or a solid oxide type. By using these fuel cells, a generation of electrical energy is possible, without using a carbon monoxide, and generating of a carbon dioxide can be controlled sharply. Furthermore, it is good to have CO potential device (shift converter) and selective oxidation equipment which changes a carbon monoxide into a carbon dioxide alternatively. The carbon monoxide which remains can be changed into a carbon dioxide nearly completely by this, and poisoning of the fuel cell by the carbon monoxide can be prevented.

[0009] Moreover, as for said gas decollator, it is desirable that they are hydrogen PSA equipment, CO-PSA equipment, or a membrane separation device. Hydrogen or a carbon monoxide (CO) is efficiently separable with this configuration. Furthermore, according to the desirable operation gestalt of this invention, it has the acetic-acid manufacturing installation which the carbon monoxide separated with the gas decollator is made to react with a methanol, and manufactures an acetic acid. A carbon monoxide is fixable in the high acetic acid of added value with this configuration.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the desirable operation gestalt of this invention is explained with reference to a drawing. In addition, it is used in each drawing, giving the same sign to a common part. Drawing 1 is the whole generation-of-electrical-energy facility 10 block diagram which controls generating of the carbon dioxide gas by this invention. It has the waste heat boiler 18 made to generate a steam 4 from exhaust heat of the reformer 12 (reforming machine) reformed in the gas 3 (reformed gas) which the generation-of-electrical-energy facility 10 of this invention uses the hydrogen 1 as a fuel

in this drawing, carries out steam reforming of the hydrocarbon 2, and contains hydrogen and a carbon monoxide, the gas decollator 14 which separates the hydrogen 1 in reformed gas 3, the fuel cell 16 which uses the separated hydrogen 1 as a fuel, a fuel cell 16, and a reformer 12. In addition, a heat exchanger, and 24 and 25 is [ 13a of a recycle blower, and 22a and 22b ] compressors in this drawing.

[0011] A reformer 12 consists of the reforming room Ref and the combustion gas room Hex which were separated by the septum. Moreover, the subcombustor 13 is formed along with this reformer 12, the hydrogen 1 is burned with the exhaust gas 5 (a lot of oxygen is included) of a fuel cell, and required heat is generated in a reformer 12.

[0012] The cathode side C separated the electrolyte the anode side A, and the fuel cell 16 has countered, and generates the electrical and electric equipment by the chemical reaction by using the hydrogen 1 as a fuel. As for this fuel cell 16, it is good that they are a phosphoric-acid mold, a solid-state macromolecule mold, or a solid oxide type. By using these fuel cells, a generation of electrical energy is possible, without using a carbon monoxide, and generating of a carbon dioxide can be controlled sharply.

[0013] Moreover, as shown in drawing 1, it is desirable to have further CO potential device 17a (shift converter) and selective oxidation equipment 17b which changes a carbon monoxide into a carbon dioxide alternatively. Shift converter 17a is CO<sub>2</sub> about CO. It changes by the water gas shift reaction, and CO concentration is reduced. Moreover, selective oxidation equipment 17b is CO<sub>2</sub> about CO which remains by catalytic reaction using oxygen or air further. It is equipment changed alternatively. By forming these equipments 17a and 17b in the upstream of a fuel cell 16, the carbon monoxide which remains can be changed into a carbon dioxide nearly completely, and the catalyst poisoning of the fuel cell by the carbon monoxide can be prevented.

CO-PSA  
↓  
→

[0014] The gas decollator 14 is a pressure swing type adsorber, and is hydrogen PSA equipment or CO-PSA equipment preferably. Drawing 2 is the typical block diagram of hydrogen PSA equipment, two or more adsorption tower 14a is filled up with activated carbon and ZMS (zeolite molecular sieves), and adsorbs methane and carbon dioxide gas with activated carbon, and obtains the hydrogen which adsorbed the carbon monoxide and remained by ZMS. The gas (for example, carbon monoxide) to which it stuck can be taken out with reduced pressure. In addition, 14b is a buffer tank in this drawing.

[0015] Similarly, with CO-PSA equipment (not shown), CO in material gas can be made to be able to stick to an adsorbent, it can dissociate, and a high-concentration carbon monoxide (CO) can be separated. By using these gas decollators, hydrogen or a carbon monoxide (CO) is efficiently separable. In addition, the gas decollator 14 in this invention is not limited to the pressure swing type adsorber mentioned above, for example, a hydrogen membrane separation device may be used for it.

[0016] In drawing 1, the generation-of-electrical-energy facility 10 of this invention is equipped with the gas fixed facility 20 which fixes further the carbon monoxide 6 separated with the gas decollator 14. This gas fixed facility 20 is an acetic-acid

manufacturing installation which is made to react with a methanol in this example, and manufactures an acetic acid. A carbon monoxide is fixable in the high acetic acid of added value with this configuration. In addition, the gas fixed facility 20 in this invention may be a facility of another common knowledge which is not limited to an acetic-acid manufacturing installation, but manufactures a chemical by using a carbon monoxide as a raw material.

[0017] Since a fuel 2 is reformed by the reformer 12, the gas decollator 14 separates the hydrogen 1 in reformed gas 3 and it generates electricity with fuel cell equipment 16 by using this hydrogen 1 as a fuel by the configuration mentioned above, it can generate electricity controlling the discharge as carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>) of the carbon in a fuel (carbon), and the carbon monoxide 6 which serves as a chemistry raw material at coincidence can be separated. Moreover, since a steam 4 is generated from exhaust heat with a waste heat boiler 18 and this steam 4 is used as steam reforming of a reformer, and a you tee RIITI steam, it is efficient as a fuel, and a generation of electrical energy can do a hydrocarbon, and a you tee RIITI steam and a carbon monoxide can be efficiently manufactured to a generation of electrical energy and coincidence.

[0018] As mentioned above, this invention uses the hydrocarbons 2, such as natural gas, as a fuel, and consists of the reformer 12, a gas decollator 14 (for example, hydrogen PSA equipment), a fuel cell 16, and waste heat boiler 18 grade. Steam reforming of the hydrocarbon 2 is carried out by the reformer 12, and it is converted into hydrogen, a carbon monoxide, and a carbon dioxide. The gas 3 by which reforming was carried out goes into hydrogen PSA equipment 14, after being cooled, and it is divided into the gas 6 which uses the hydrogen 1 and a carbon monoxide as a principal component. In the acetic-acid manufacturing installation 20, a carbon monoxide reacts with a methanol, an acetic acid is manufactured, and a carbon content is fixed. On the other hand, the hydrogen 1 is utilized as a heat source of a reformer 12 at the same time it burns with a fuel cell 16 and is used for a generation of electrical energy. a fuel cell 16 and the exhaust gas 5 of a reformer 12 -- as the heat source of a waste heat boiler 18 -- a reformer -- service water -- a steam and you tee RIITI -- service water -- since a steam is generated, it is utilized. Therefore, a generation-of-electrical-energy facility of this invention can manufacture efficiently a carbon monoxide, or the chemical which makes this a raw material, for example, an acetic acid, and a you tee RIITI steam to an efficient generation of electrical energy and coincidence.

[0019] As mentioned above, the generation-of-electrical-energy facility 10 by this invention has the following descriptions.

**\*\* The reformer 12 which carries out steam reforming of the hydrocarbon 2 is installed.**

**\*\* Install hydrogen PSA equipment 14 after cooling the reformed gas 3 from a reformer 12, and separate into the hydrogen 1 and the other gas 6 (a carbon monoxide, a carbon dioxide, methane, non-collected hydrogen, etc.).**

**\*\* Use the hydrogen 1 from hydrogen PSA equipment 14 as a source of heating of a reformer 12 at the same time it installs a fuel cell 16 and uses it as a fuel for a generation of electrical energy.**

**\*\* Utilize the gas which uses the carbon monoxide from hydrogen PSA equipment 14 as**

a principal component as a raw material of various chemicals (a polycarbonate, polyurethane, ethylene glycol, etc.). It is CO<sub>2</sub> in the exhaust gas of a generation-of-electrical-energy facility by the following reactions by making a carbon monoxide and a methanol react, manufacturing an acetic acid as an example, and fixing the carbon in a hydrocarbon 2. An yield can be reduced.

[0020] CO+CH<sub>3</sub> OH(methanol) ->CH<sub>3</sub> COOH (acetic acid)

\*\* A fuel cell 16 and the exhaust gas of a reformer 12 install a waste heat boiler 18, generate a steam, and perform heat recovery.

\*\* Use the generated steam 4 for the process gas for a reforming reaction, and it utilizes a residual steam as other you tee RIITI.

Instead of the hydrogen PSA equipment 14 of \*\* \*\*, CO-PSA equipment can be installed, collected CO can be used as a raw material of various chemicals, and residual gas can also be utilized as a heat source of a fuel cell 16 and a reformer 12.

Instead of \*\* \*\*\*\*, a hydrogen demarcation membrane can be used, hydrogen can make a heat source a fuel cell 16 and a reformer 12, and the residual gas containing CO can also be utilized as a raw material of various chemicals.

\*\* By installing two waste heat boilers 18 according to water quality, when one set generates after the water treatment carry out steamy generating after the water treatment by ion exchange resin, use for processes, and according [ the one remaining sets ] to an elasticity machine, and a steam and uses as an object for general you tee RIITI, water quality is efficiently manageable.

[0021]

[Example] The desirable example of this invention is explained below at a detail.

Drawing 3 is the flow chart Fig. of the generation-of-electrical-energy facility in the case of carrying out pressurization operation of a reformer 12 and the fuel cell 16. As shown in this drawing, the power of a generation-of-electrical-energy facility is reduced by compressing town gas 2 by the compressor 26, before going into a desulfurizer 11, and carrying out high-pressure operation of the reforming room Ref of a reformer 12.

[0022] The odorant (TBM:Tertiary Butyl Mercaptane 3(CH<sub>3</sub>) CSH, DMS:Dimethyl Sulfide 2(CH<sub>3</sub>) S) used as the poisoning matter of the reforming catalyst of a reformer is contained in the hydrocarbon 2 (TG: town gas) which is a fuel, and it is necessary to remove this. In this generation-of-electrical-energy facility, an ordinary temperature desulfurization method is adopted and simple-ization of a generation-of-electrical-energy facility is attained. A desulfurizer 11 is filled up with a manganese dioxide as a devulcanizing agent, and odorant is adsorbed by the devulcanizing agent by letting town gas 2 pass. When the desulfurization engine performance of one set falls, that two sets of desulfurizers 11 are installed considers by switching to other desulfurizers 11 so that trouble may not be caused to continuous running.

[0023] In addition, the usual hydrogenation-desulfurization method may be adopted as a desulfurization method. That is, odorant (TBM, DMS) is converted into a hydrogen sulfide by letting the packed bed of cobalt-molybdenum (Co-Mo) or nickel-molybdenum (nickel-Mo) pass after mixed heating to town gas for some reformed gas. A hydrogen

sulfide is adsorbed by the zinc oxide when the town gas containing a hydrogen sulfide lets the packed bed of a zinc oxide pass. However, a generation-of-electrical-energy facility becomes complicated a little.

[0024] the process steam 4 used for reforming -- the purification machine 21 -- SO<sub>4</sub>-- in a waterworks, and Cl- etc. -- it is manufactured by waste heat boiler 18b after removing the matter which carries out poisoning to a reforming catalyst. The heat source of this waste heat boiler 18b is elevated-temperature reformed gas 3 from a reformer 12. After mixing, the preheating of the desulfurized process steam 4 from town gas 2 and waste heat boiler 18b is carried out by heat exchanger 22a, by the reformer 12, it receives heat from the combustion gas room Hex, and reforming is carried out.

[0025] The reforming room Ref of a reformer 12 is filled up with the reforming catalyst. It is cooled by heat-exchanger 22a and waste heat boiler 18b, and the gas 3 by which reforming was carried out by the reformer 12 is pressurized by about 10 atm(s) with the Gascon presser 24 of hydrogen PSA equipment 14 after carrying out a ridge with a drain separator 23. The intercooler (not shown) is arranged in order to reduce the power of the Gascon presser 24.

[0026] The working principle of hydrogen PSA equipment 14 is as drawing 2 having explained. In order that hydrogen may adsorb first with hydrogen PSA equipment 14, the pressure loss of the hydrogen 1 is few pressures near about 10 atm(s). On the other hand, since the byproduction article 6 which uses CO as a principal component is emitted from adsorbents, such as a zeolite, at the process which lowers a pressure after adsorption, a pressure serves as a value almost near atmospheric pressure. The high-pressure hydrogen 1 from hydrogen PSA equipment 14 is utilized as the fuel of a fuel cell 16, and a heating fuel of a reformer 12. On the other hand, a principal component and the \*\*\*\* byproduction article 6 are utilized as a raw material of various chemicals in CO.

[0027] In addition, in a generation-of-electrical-energy facility of drawing 3, although the case of hydrogen PSA equipment 14 was explained, as gas separation, CO-PSA equipment is also employable. In this case, CO is utilized as a raw material of various chemicals, and the other byproduction article is used as a fuel cell 16 and a heating fuel of a reformer 12. Substantially, the working principle of CO-PSA equipment is the same as that of hydrogen PSA equipment 14. Moreover, hydrogen membrane separation is also considered as a gas separation method.

[0028] In drawing 3, the electrical and electric equipment is generated a chemical reaction with the high-pressure hydrogen 1 sent to the anode a fuel cell 16 side A, and the air supplied to the cathode side C. With a part of combustion gas from a reformer 12, the anode exhaust 5 which passed the anode side A is sent to the subcombustor 13 of a reformer 12, and is utilized as susceptibility-of-substances-to-burn material.

[0029] After a part of high-pressure hydrogen 1 from hydrogen PSA equipment 14 is decompressed, it burns with the subcombustor 13 of a reformer 12, and serves as a source of heating of a reformer 12. After being utilized as a source of heating of waste heat

boiler 18a, atmospheric-air emission of a part of exhaust gas from a reformer 12 is carried out. The reason for installing two waste heat boilers 18a and 18b is because the grade of the quality of boiler water differs. That is, the process steam 4 for a reforming reaction is through, and  $\text{SO}_4$ , --, Cl to ion exchange resin about a waterworks, in order to avoid poisoning of a reforming catalyst. It is necessary to remove ion etc. (18b). - On the other hand, the steam used for general you tee RIITI can use usual boiler water.

[0030] Drawing 4 is an example of the heat balance and matter balance in the following conditions.

\*\* Reformer 12 : operating-pressure 2.65atm, the operating temperature of 760 degrees C, S/C=3.0, and \*\*PSA equipment 14:H<sub>2</sub> 80% of recovery, the \*\* fuel cell 16: Inlet-pressure 2.65atm, inlet temperature of 200 degrees C.

An analysis result is as being shown in drawing 4. This heat balance and matter balance show that it is efficient as a fuel, and a generation of electrical energy can do a hydrocarbon, and a you tee RIITI steam and a carbon monoxide can be efficiently manufactured to a generation of electrical energy and coincidence.

[0031] Drawing 5 shows relation with the S/C ratio (axis of abscissa), the amount of CO generation, and the rate of reforming (axis of ordinate) in a reformer 12. This drawing also shows that the desired amount of CO generation can be changed, and the rate of reforming can be highly maintained by changing a S/C ratio (mole ratio of the amount of steams, and the amount of carbon).

[0032] Drawing 6 is the related Fig. of the ratio of oxygen utilization (axis of abscissa) of a fuel cell 16, and a cel electrical potential difference (axis of ordinate). The fuel cell in this drawing shows the case of a phosphoric-acid mold (PAFC). This drawing shows that the cel electrical potential difference stabilized mostly can be held in spite of change of a ratio of oxygen utilization. In addition, of course, it can change variously in the range which this invention is not limited to the operation gestalt and example which were mentioned above, and does not deviate from the summary of this invention.

[0033]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the fuel cell generation-of-electrical-energy facility which controls generating of the carbon dioxide gas of this invention has the effectiveness which it is efficient as a fuel, and a generation of electrical energy is possible, can combine a hydrocarbon, and can control the discharge as carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>) of the carbon in a fuel (carbon), and can perform efficiently manufacture of a you tee RIITI steam, and immobilization of a carbon monoxide to a generation of electrical energy and coincidence and which was excellent in \*\*.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel cell generation-of-electrical-energy facility which controls generating of the carbon dioxide gas characterized by to use the steam which was equipped with the



waste heat boiler which makes generate a steam, and was generated from the surplus hydrogen of the reformer which reforms in the gas which uses hydrogen as a fuel, carries out steam reforming of the hydrocarbon, and contains hydrogen and a carbon monoxide, the gas decollator which separate the hydrogen in reformed gas, the fuel cell which use the separated hydrogen as a fuel, and a fuel cell, and exhaust heat of a reformer as steam reforming a reformer and a you tee RIITI steam.

[Claim 2] Said fuel cell is a fuel cell generation-of-electrical-energy facility according to claim 1 characterized by what is been a phosphoric-acid mold, a solid-state macromolecule mold, or a solid oxide type.

[Claim 3] Furthermore, the fuel cell generation-of-electrical-energy facility according to claim 2 characterized by what it has for CO potential device and selective oxidation equipment which changes a carbon monoxide into a carbon dioxide alternatively.

[Claim 4] Said gas decollator is a fuel cell generation-of-electrical-energy facility according to claim 1 characterized by what is been hydrogen PSA equipment, CO-PSA equipment, or a membrane separation device.

[Claim 5] The fuel cell generation-of-electrical-energy facility according to claim 1 characterized by what it has further for the acetic-acid manufacturing installation which the carbon monoxide separated with the gas decollator is made to react with a methanol, and manufactures an acetic acid.